/ 922

Über die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxykörpern aus ß-Arylhydroxylaminen und Nitrosoarylen.

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
FEB 4 1924

Auszug aus der

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
bei der philosophischen Fakultät
der Hessischen Ludwigs-Universität
zu Gießen,

eingereicht von

WILLY KOWALLEK,
Oberlehrer in Hamburg.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß am 17. Januar 1921.
Berichterstatter: Prof. Dr. Elbs.

HAMBURG 1922.
DRUCK VON ANTON LETTENBAUER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154005_0364

Nitrosoaryle und β-Arylhydroxylamine treten bei der chemischen bzw. elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitrokörper als Zwischenprodukte auf und vereinigen sich unter Wasserabspaltung leicht zu Azoxyverbindungen, im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot N = O + R \cdot N \cdot H(OH) = R \cdot N \overset{\diagup O \diagdown}{-} N \cdot R + H_2O. \qquad (1)$$

Diese Kondensation findet aber vorwiegend in alkalischer Lösung statt, weil Hydroxyl-Jonen den Vorgang äußerst stark beschleunigen.

In mäßig saurer Lösung hingegen entstehen als Endprodukte der Reduktion meistens Amine:

$$R \cdot NO_2 \longrightarrow R \cdot N = O \longrightarrow R \cdot N \cdot H(OH) \longrightarrow R \cdot NH_2, \qquad (2)$$

weil die Reduktionsgeschwindigkeit der Hydroxylamino- zu den entsprechenden Aminoverbindungen durch Wasserstoff-Jonen beträchtlich gesteigert und somit das betreffende Arylhydroxylamin der Kondensation mit dem entsprechenden Nitrosoaryl sofort entzogen wird. Der Reduktionsverlauf, für welchen das Haber'sche [1])*) Schema eine allgemein gültige Übersicht liefert, hängt folglich von der Größe der Kondensations- bzw. Reduktionsgeschwindigkeit der intermediär entstehenden Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen ab.

Wenn nun — wie sich gezeigt hat — bei der kathodischen Reduktion gewisser Nitrokörper, entgegen dem Haber'schen Schema, in alkalischer Lösung Amine und umgekehrt in mäßig saurer Lösung Azoxykörper als Nebenprodukte auftreten, wird demnach dieser anormale Reduktionsverlauf in den meisten Fällen durch eine Größenänderung der Reduktions- bzw. Azoxybildungsgeschwindigkeit herbeigeführt werden müssen.

Nach den Untersuchungen von Bamberger und Rising [2]) ist die Kondensationsgeschwindigkeit aber nicht nur von der Anwesenheit der Wasserstoff- bzw. Hydroxyljonen abhängig, sondern wird außerdem noch von der Beschaffenheit im Kern vorhandener Atomgruppen und ihrer Stellung zur N . H (OH)- bzw. N = O - Gruppe gesetzmäßig beeinflußt. Es ergab sich hierbei, daß eine Methylgruppe als Kernsubstituent die Kondensation wesentlich verzögert.

Diese Tatsache führte Brand [3]) zu der Vermutung, daß es auch Substituenten geben könnte, welche die Azoxybildung beschleunigen.

Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, und um vielleicht eine befriedigende Erklärung für das anormale Auftreten von Azoxykörpern bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in saurer Lösung zu finden, habe ich die Bildungsgeschwindigkeiten des Azoxybenzols, des 0,0'-, m,m'- und p,p'-Dichlorazoxybenzols sowie des m,m'-Dinitroazoxybenzols bestimmt und den katalytischen Einfluß von Salzsäure und Kalilauge auf die Azoxybildung festgestellt.

---

*) Literaturangaben vgl. S. 6.

Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxykörpern.

Die Bestimmung der Kondensationsgeschwindigkeit ist auf maßanalytischem Wege durchführbar und beruht auf der Oxydation der Arylhydroxylamine zu den entsprechenden Nitrosoarylen durch Jod — ein Vorgang, der schon in der Kälte unmeßbar rasch und zwar quantitativ verläuft. Da die Reaktion umkehrbar ist, muß der entstehende Jodwasserstoff durch überschüssiges Natriumacetat gebunden werden. Erst dadurch wird eine vollständige Oxydation des Arylhydroxylamins erreicht, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N \cdot H(OH) + J_2 + 2\,CH_3COONa = C_6H_5 \cdot NO + 2\,NaJ + 2\,CH_3COOH \quad (3)$$

Die Untersuchungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Je 250 ccm $^1/_{20}$ molarer oder $^n/_{10}$-Nitrosoaryl — und $^1/_{20}$ molarer oder $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung wurden bei einer Temperatur von 0^0 zusammengegossen, und sofort nach dem Umschütteln bei einem bestimmten Zeitpunkt der Gehalt an Arylhydroxylamin in 25 ccm dieser Mischung durch Titration ermittelt. Zu diesem Zweck wurde diese Menge Reaktionsflüssigkeit einer Mischung von 20 ccm $^n/_{10}$ Jod — und 10 ccm $10\,^0/_0$iger Natriumacetatlösung zugesetzt und das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Da die Vorversuche ergaben, daß sich Arylhydroxylamine in ihren alkoholischen Lösungen zersetzen, mußte die $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung jedes Mal durch Einstellen auf eine $^n/_{10}$ Jodlösung hergestellt werden. Weiterhin ergab sich, daß die Zersetzung der Hydroxylaminverbindungen durch die Alkalität des Glases beschleunigt wird. Um dieselbe auszuschalten, wurde die $10\,^0/_0$ige Natriumacetatlösung bei allen Titrationen mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert.

Genau nach 5 Minuten wurden, als Parallelversuch, weitere äquimolekulare Mengen von je 250 ccm Arylhydroxylamin- bzw. Nitrosoaryllösung zusammengegossen und der Gehalt an Arylhydroxylamin in 25 ccm der Mischung sofort bestimmt. Nach weiteren 5 Minuten wurde wieder mit 25 ccm der ersten Kondensationsmischung eine Titration vorgenommen usw., so daß alle 10 Minuten von jeder Mischung eine Probe titriert werden konnte.

Die direkte Titration mit Jod führt, wie die Vorversuche zeigten, zu ganz falschen Resultaten, da die durch jeden Tropfen Jodlösung erzeugte, entsprechende Menge Nitrosoaryl noch nicht oxydiertes Arylhydroxylamin vorfindet, sich mit diesem zum Azoxykörper kondensiert und es somit der weiteren Titration entzieht. Eine genaue, fehlerfreie Titration der Kondensationsproben mit Jod ist demnach nur durch Anwendung der Restmethode möglich.

Gemäß Gleichung (1) muß in dem Maße, wie die Azoxybildung fortschreitet, Arylhydroxylamin aus der Kondensationsmischung verschwinden — der Verbrauch an Jod demnach mit zunehmender Reaktionsdauer abnehmen. Zu Beginn der Kondensation enthalten 25 ccm der Mischung genau 12,5 ccm $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung, die demnach 12,5 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung zu ihrer Oxydation verbrauchen. Werden nach

t Minuten nur c ccm Jodlösung verbraucht, so ist (12,5 — c) die Anzahl der nach dieser Zeit in 25 ccm der Mischung durch Azoxybildung verschwundenen ccm $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung d. h. in 1 Liter der Mischung sind nach der Zeit t: x = (500 — 40 · c) ccm $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung zur Kondensation verbraucht.

Für die Untersuchungen über die Wirkung von Säuren und Alkalien auf die Azoxybildung wurden Salzsäure bzw. Kalilauge, $^n/_{10}$ oder $^n/_1$ -Lösungen verwendet, welche — entweder 1 ccm oder 10 ccm — vor dem Zusammengießen stets der Nitrosoaryllösung; zugesetzt wurden, die nicht auf 250 ccm, sondern entsprechend nur auf 249 ccm bzw. 240 ccm im Meßkolben verdünnt war. Weiterhin wurden hierbei nicht $^1/_{20}$ — sondern $^1/_{40}$ molare Lösungen zur Kondensation gebracht, da bei dieser Konzentration der beschleunigende Einfluß von Salzsäure bzw. Kalilauge deutlicher zum Ausdruck kommt. Die Werte für c — bei Kondensationen mit $^1/_{40}$ molaren Lösungen c_1 benannt — sind in diesem Fall nicht von 12,5, sondern von 6,25 abzuziehen Gemäß obiger Ableitung ist demnach x_1 = (250 — 40 · c_1) ccm $^n/_{10}$ Arylhydroxylaminlösung, die in 1 Liter der Mischung zur Azoxybildung verbraucht wurden.

Mit Ausnahme von Azoxybenzol schieden sich die gebildeten Azoxyverbindungen teils langsam, teils schnell, je nach Größe ihrer Bildungsgeschwindigkeit, aus der Reaktionsflüssigkeit in Kristallen ab. Sie wurden abgesaugt und ihre Identität durch Bestimmung ihrer Schmelzpunkte kontrolliert. Die geringen Abweichungen der Schmelzpunktswerte lassen vermuten, daß in einigen Fällen während der Kondensation in geringem Maße Nebenreaktionen aufgetreten waren.

Aus den gefundenen Titrationswerten wurden die Bildungsgeschwindigkeiten der fünf untersuchten Azoxykörper durch Schaulinien dargestellt. Auf die Abzissen wurden die Zeiten t = 10 Min. abgetragen, auf die Ordinaten die nach der Zeit t umgesetzte Menge Arylhydroxylamin in Molen. Für die Umrechnung der Werte x bzw. x_1 in Mole Hydroxylaminverbindung ist zu berücksichtigen, daß nach Gleichung (3):

$$1 \text{ Atom Jod} = \frac{1}{2} \text{ Mol } C_6H_5 \cdot N \cdot H\,(OH) \text{ ist.}$$

$$\text{Demnach: 1 Liter } ^n/_{10} \text{ Jodlösung äquivalent } ^1/_{20} \text{ Mol } C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH. \end{matrix}$$

$$\text{Oder: 1 ccm } ^n/_{10} \text{ Jodlösung} = {}^1/_{20000} \text{ Mol } C_6H_5 \cdot N \cdot H\,(OH).$$

Die Versuchsergebnisse.

Vergleicht man die durch die Schaulinien dargestellten Bildungsgeschwindigkeiten miteinander, so ergibt sich:

Chlor in m- oder p-Stellung zur N = O- bzw. N · H · (OH)-Gruppe beschleunigt sehr stark, Chlor in o-Stellung dagegen verzögert beträchtlich die Kondensationsgeschwindigkeit der entsprechend substituierten Arylhydroxylamine und Nitrosoaryle. Dabei bewirkt Chlor in p-Stellung eine größere Beschleunigung als in m-Stellung.

Eine Nitrogruppe in m-Stellung beschleunigt so stark, daß die Bildung des m,m'-Dinitroazoxybenzols noch schneller erfolgt als die von p,p'-Dichlorazoxybenzol.

Der Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten für dieselben Azoxykörper in Lösungen verschiedener Konzentration ergibt die Tatsache, daß die Kondensation mit $^1/_{10}$ molaren Lösungen, besonders gegen Ende der Reaktion, langsamer verläuft als mit $^1/_{40}$ molaren Konzentrationen. Diese gegen Ende fast überall beobachtete Verzögerung in der Azoxybildung wird wahrscheinlich durch gewisse Nebenreaktionen hervorgerufen, deren Ursprung und Einwirkung auf den Kondensationsverlauf noch aufgeklärt werden müssen. Für das Auftreten von Nebenreaktionen sprechen einerseits die geringen Abweichungen der Schmelzpunktswerte von den betreffenden Azoxykörpern, andererseits die auffälligen Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskonstanten, die aus den Titrationswerten mit Hilfe der Formel für bimolekulare Reaktionen berechnet wurden.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Kalilauge auf die Azoxybildung ergaben die bereits bekannte Tatsache, daß die Kondensation durch OH-Jonen äußerst stark beschleunigt wird. Schon durch 0,001 Mol Kalilauge wurde bewirkt, daß die Reaktion in allen Fällen nach 10—15 Min. fast beendet war — der Kondensationsverlauf somit zeitlich kaum mehr verfolgt werden konnte.

Bezüglich der Wirkung von freier Säure auf die Azoxybildung stellte sich heraus, daß Salzsäure die Kondensationsgeschwindigkeit in geringem Maße erhöht.

Azoxybildungsgeschwindigkeit und Reduktion in saurer Lösung.

Die vorliegenden Meßergebnisse über die Größe der Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols, o,o'- und p p'-Dichlorazoxybenzols sowie m,m'-Dinitroazoxybenzols sind geeignet, das Verhalten der entsprechenden Nitroverbindungen bei ihrer Reduktion in saurer Lösung in befriedigender Weise zu erklären.

So erklärt sich das Auftreten von Azoxybenzol und Benzidinsulfat bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (Haeussermann)[4]) aus der verhältnismäßig großen Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol. Aus demselben Grunde entstehen p,p'-Dichlorazoxybenzol und m,m'-Dinitroazoxybenzol bei der Reduktion von p-Chlornitro-[5]) bzw. m-Dinitrobenzol[6]) als Nebenprodukte, weil ihre Bildungsgeschwindigkeiten beide sehr groß sind.

Trotz seiner sehr geringen Bildungsgeschwindigkeit entsteht o,o'-Dichlorazoxybenzol bei der Elektroreduktion des o-Chlornitrobenzols[7]) in saurer Lösung, selbst bei Gegenwart von Reduktionsbeschleunigern. Nach Chilesotti[8]) kann die Azoxybildung indirekt dadurch bewirkt werden, wenn durch eine Verarmung des Katholyten an freier Säure die Reduktionsgeschwindigkeit, zu Gunsten der Kondensation, eine wesentliche Verzögerung erleidet. Da nach Goldschmidt und seinen Mitarbeitern[9]) die Reduktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Säuregehalt sinkt, wird die Kondensation der Reduktionszwischenprodukte zu einem geringen Teil eintreten können, so daß die für den vorliegenden Fall auffällige Bildung einer kleinen Menge o,o'-Dichlorazoxybenzol erklärlich ist.

Da die Reduktion des m-Chlornitrobenzois in saurer Lösung offenbar bisher noch nicht vorgenommen worden ist, konnte für diesen Fall der Nachweis der Übereinstimmung nicht erbracht werden.

Widerlegung der Flürscheim'schen Theorie über die Azoxybildung.

Nach Flürscheim [10]) geht der Kondensation eine Anlagerung des Arylhydroxylamins an den Nitrosokörper voraus:

$$R \cdot N = O + R \cdot N \cdot H(OH) \longrightarrow R \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{N} - \overset{H\ \ OH}{\overset{|\diagup}{N}} \cdot R; \qquad (4)$$

hieraus soll dann durch Wasserabspaltung die entsprechende Azoxyverbindung entstehen. Ist nun die Reaktionsflüssigkeit sauer, so bildet die Säure nach Ansicht von Flürscheim mit dem basischen Arylhydroxylamin ein Salz, wobei das dreiwertige Stickstoffatom in den gesättigten, fünfwertigen Zustand übergeht:

$$R \cdot N \cdot H(OH) + HCl \longrightarrow R \cdot \overset{H\ \ Cl}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} \cdot H(OH). \qquad (5)$$

Dadurch wird aber die Bildung eines Anlagerungsproduktes und die darauffolgende Kondensation unmöglich gemacht, so daß die Reduktion in saurer Lösung folglich zum Amin führen muß, in alkalischer Lösung hingegen, wo die die Azoxybildung verhindernde Salzbildung des Arylhydroxylamins naturgemäß nicht eintreten kann, Azoxyverbindungen gebildet werden.

Durch die vorliegenden Versuchsergebnisse ist einwandfrei festgestellt, daß Salzsäure die Kondensationsgeschwindigkeit, wenn auch wenig, vergrößert. Würde die dem Reaktionsgemisch zugesetzte Menge Salzsäure mit einem Teil des Arylhydroxylamins ein Salz gebildet haben, müßte die Azoxybildung aber gerade verzögert werden, da ja nach Flürscheim für das Zustandekommen der Kondensation das Vorhandensein eines dreiwertigen Stickstoffatoms in der $N = O$- bzw. $N \cdot H \cdot (OH)$-Gruppe Vorbedingung sein soll.

Die Theorie Flürscheims von der Entstehung der Arylhydroxylaminsalze und deren durch saure Kernsubstituenten bewirkten Dissoziation ist mit den vorliegenden Meßergebnissen unvereinbar. Sie vermag das abweichende Verhalten der Nitroverbindungen mit negativen bzw. sauren Kernsubstituenten, welche, entgegen dem Haber'schen Schema, auch in saurer Lösung Azoxykörper bzw. deren Derivate als Nebenprodukte liefern, folglich nicht in befriedigender Weise zu erklären.

Die Entstehung von Azoxykörpern oder Aminen bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper ist vielmehr ausschließlich von der Größe der Kondensations- bzw. Reduktionsgeschwindigkeit der entstehenden Zwischenprodukte ($N = O$- und $N \cdot H\ (OH)$-Derivate) abhängig. Welche Bedeutung hierbei insbesondere den sauren Kernsubstituenten Cl und NO_2 sowie Kalilauge und Salzsäure, hinsichtlich ihres Einflusses auf die Größenänderung der Azoxybildungsgeschwindigkeit zukommt, ist durch die vorstehenden Untersuchungen aufgeklärt worden.

Literatur.

[1]) Haber u. Schmidt, Z. f. ph. Ch. 32, 271 (1900).
[2]) Ann. 316, 257 (1901).
[3]) Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, Stuttgart 1908.
[4]) Haeussermann, Chem. Ztg. 129 (1893).
[5]) Weinerth, Inaugural-Dissertation, Gießen 1906.
[6]) Z. f. Elektr. 7, 569/71 (1901).
[7]) Stolaroff, Inaugural-Dissertation, Gießen 1904.
[8]) Chilesotti, Z. f. Elektr. 7, 768/73 (1901).
[9]) Goldschmidt, Z. f. ph. Ch. **48**, 435 (1904) u. **56**, 1 u. 385 (1906).
[10]) Flürscheim, J. pr. Ch. (2) 71, 497 (1905).
Stohr, Inaugural-Dissertation, Gießen 1903.
Ber. 27, 1548 (1894).
Ber. 38, 3076 u. 4006/11 (1905).

Lebenslauf.

Ich, Willy Kowallek, evang. Konfession, wurde am 19. Februar 1890 als Sohn des verstorbenen Seefahrtschulleiters Ernst Kowallek in Hamburg geboren. Von Ostern 1905 ab besuchte ich die Oberrealschule zu Eimsbüttel in Hamburg, die ich Michaelis 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dann dem Studium der Naturwissenschaften an der Berliner Universität und nahm an den Vorlesungen und Übungen der Professoren Buchner, Börnstein, Schwarz, Kny, Hertwig, Magnus und Baur teil. Seit dem W.-S. 1909/10 war ich an der Universität Gießen immatrikuliert und besuchte die Vorlesungen und Übungen der Professoren Elbs, Naumann, Brand, König, Kaiser, Spengel, Hansen, Siebeck, Messer, Kinkel und Grassmann. Nach bestandenem Verbandsexamen und vorbereitenden elektrochemischen Studien beschäftigte ich mich im Laboratorium des Herrn Geh.-Rat Prof. Elbs 1912/13, auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Brand, mit vorliegender Arbeit.

Im Sommer 1913 bestand ich die Staatsprüfung pro facultate docendi und trat Michaelis desselben Jahres als Kandidat des höheren Lehramts in den hamburgischen Staatsdienst. Nach 4½ Jahren Kriegsdienst, von August 1914 bis Ende Dezember 1918, kehrte ich nach Hamburg zurück, wo ich am 1. April 1919 zum Oberlehrer ernannt wurde.